

10/500140

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/061850 A1

- (51) 国際特許分類: B05D 3/06
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00399
(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 20 日 (20.01.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-12103 2002 年 1 月 21 日 (21.01.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP];
〒661-0964 兵庫県 尼崎市 神崎町 3 3 番 1 号 Hyogo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬古 健治
(SEKO, Kenji) [JP/JP]; 〒238-0052 神奈川県 横須賀市 佐野町 3-8-1 6 Kanagawa (JP). 増田 和裕 (MASUDA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県 平塚市 東八幡 4-1 3-1 2 Kanagawa (JP). 松野 吉純 (MATSUNO, Yoshizumi) [JP/JP]; 〒257-0004 神奈川県 秦野市 下大槻 3 4 8-9 Kanagawa (JP).
(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
(81) 指定国 (国内): DE, JP, US.
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF FORMING COATING FILM

(54) 発明の名称: 塗膜形成方法

(57) Abstract: A method of forming a coating film which comprises: (i) a step in which a thermosetting and photocurable coating composition is applied to an object to form a wet coating, (ii) a step in which the wet coating is heated to semicure it, and (iii) a step in which the semicured coating is irradiated with light to cure it.

(57) 要約:

本発明は、(i) 被塗物に、熱硬化性且つ光硬化性の塗料組成物を塗装して、ウエット塗膜を形成する工程、
(ii) 該ウエット塗膜を加熱して、半硬化せしめる工程、次いで
(iii) 該半硬化塗膜を光照射して、硬化せしめる工程、を含有する塗膜形成方法を提供するものである。

WO 03/061850 A1

明細書

塗膜形成方法

5 技 術 分 野

本発明は、塗膜形成方法に関する。

背景技術

従来、自動車、二輪車、コンテナ等の車両の車体に塗膜を形成する方法として、
10 は、被塗物である車体に、熱硬化性塗料組成物を塗装後、加熱硬化する方法が、
一般に行われている。この方法によれば、付着性、仕上がり性、耐候性等の塗膜
性能に優れた塗膜を形成することができる。

近年、上記従来の塗膜形成方法には、省エネルギー性や生産性向上が要望されている。即ち、例えば、一般的な自動車車体塗装ラインの加熱硬化工程においては、通常、140℃程度で40分間程度の加熱が必要であり、コンベア速度を3m/minとした場合、ライン上の乾燥炉の長さにして120m程度のスペースが必要となる。そのため、上記加熱硬化工程における加熱時間の短縮による省スペース、省エネルギー等が要望されている。

加熱時間を短縮し得る塗膜形成方法として、被塗物に、紫外線硬化性且つ熱硬化性の塗料組成物を塗装後、紫外線照射し、次いで90～160℃程度で5～20分間程度加熱して硬化塗膜を形成する方法が公知である（特開昭64-11169号公報）。しかし、この塗膜形成方法には、紫外線照射によって、塗膜の表層のみの硬化が進み、その後の加熱時に塗膜が十分に熱フローしないため、硬化が不均一となったり、塗面平滑性が低下するという問題があった。そのため、得られた硬化塗膜の付着性、仕上がり性、耐候性等の塗膜性能が低下し易かった。また、硬化前のウエット塗膜表面に付着したホコリ、ゴミ等が、紫外線照射による塗膜表層の硬化により強く固定されるため、補修時において、これを除去することが困難であった。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、前記従来の塗膜形成方法で得られる硬化塗膜と同様に、付着性、仕上がり性、耐候性等に優れた硬化塗膜を形成でき、補修する場合に塗膜表面に付着したホコリ、ゴミ等を容易に除去でき、且つ省エネルギーや生産性向上に寄与できる新規な塗膜形成方法を提供することにある。

本発明の他の目的及び特徴は、以下の記載により、明らかにされるであろう。

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究した。その結果、被塗物に、熱硬化性且つ光硬化性の塗料組成物を塗装後、加熱して塗膜を半硬化せしめ、次いで光照射して塗膜を硬化せしめることにより、付着性、仕上がり性、耐候性等に優れた硬化塗膜を形成できること、加熱後光照射前に補修することにより、塗膜表面に付着したホコリ等を容易に除去できること、省エネルギーや生産性向上に寄与できること等を見出した。本発明は、かかる新たな諸知見に基づき、更に検討を重ねた結果、完成されたものである。

本発明は、以下の塗膜形成方法を提供するものである。

- 15 1. (i)被塗物に、熱硬化性且つ光硬化性の塗料組成物を塗装して、ウエット塗膜を形成する工程、
(ii)該ウエット塗膜を加熱して、半硬化せしめる工程、次いで
(iii)該半硬化塗膜を光照射して、硬化せしめる工程、を含有する塗膜形成方法。
2. 上記塗料組成物が、(A)熱硬化性且つ光硬化性の樹脂成分、(B)架橋
20 剤、(C)光重合開始剤及び(D)有機溶剤を含有する塗料組成物である上記項1に記載の塗膜形成方法。
3. 上記樹脂成分(A)が、ラジカル重合性不飽和モノマー、ラジカル重合性不飽和基含有樹脂、ラジカル重合性不飽和基及び熱硬化性官能基含有樹脂、及び熱硬化性官能基含有樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である
25 上記項2に記載の塗膜形成方法。
4. 上記塗料組成物における、(A)熱硬化性且つ光硬化性の樹脂成分、
(B)架橋剤及び(C)光重合開始剤の含有割合が、(A)成分100重量部に対して、(B)成分10～60重量部程度及び(C)成分0.1～10重量部程度である上記項2に記載の塗膜形成方法。

5. 上記塗料組成物における（D）有機溶剤の含有割合が、塗料組成物の固形分含量が20～90重量％程度となる量である上記項2に記載の塗膜形成方法。

6. 上記加熱条件が、50～200℃程度で、5～30分間程度である上記項1に記載の塗膜形成方法。

5 7. 上記光照射条件が、波長200～450nm程度の紫外線で、線量100～2,000mJ/cm²程度である上記項1に記載の塗膜形成方法。

8. 工程(ii)を行った後に、塗膜の補修工程を行う上記項1に記載の塗膜形成方法。

9. 被塗物が、車両車体である上記項1に記載の塗膜形成方法。

10 10. 被塗物が、自動車車体である上記項9に記載の塗膜形成方法。

11. 上記項1の塗膜形成方法により、塗膜が形成された車両車体。

12. 上記項1の塗膜形成方法により、塗膜が形成された自動車車体。

以下、本発明の塗膜形成方法を、詳細に説明する。

15 被塗物

本発明方法における被塗物としては、特に限定されないが、例えば、自動車、二輪車、コンテナ等の各種車両の車体であるのが、好ましい。また、これら車体を形成する冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板、ステンレス鋼板、錫メッキ鋼板等の鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板等の金属基材；各種プラスチック基材等であってもよい。

また、被塗物としては、上記車体や金属基材の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等の表面処理が施されたものであってもよい。更に、被塗物としては、上記車体、金属基材等に、各種電着塗料等の下塗り塗膜及び／又は中塗り塗膜及び／又は上塗り塗膜が形成されたものであってもよい。

25

熱硬化性且つ光硬化性の塗料組成物

当該塗料組成物としては、（A）熱硬化性且つ光硬化性の樹脂成分、（B）架橋剤、（C）光重合開始剤及び（D）有機溶剤を含有する塗料組成物であるのが、好ましい。

上記樹脂成分（A）としては、ラジカル重合性不飽和モノマー、ラジカル重合性不飽和基含有樹脂、ラジカル重合性不飽和基及び熱硬化性官能基含有樹脂、及び熱硬化性官能基含有樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であるのが、好ましい。成分（A）としては、熱硬化性且つ光硬化性となるように、

- 5 ラジカル重合性不飽和基及び熱硬化性官能基含有樹脂を選択するか、或いは、成分（A）がラジカル重合性不飽和基及び熱硬化性官能基の両者を有するように、上記群から二種以上の化合物を適宜選択して組み合わせることが好ましい。

- ラジカル重合性不飽和モノマーは、1分子中にラジカル重合性不飽和基を1個以上有するモノマーである。該モノマーとしては、ラジカル重合性不飽和基を1
10 個有する1官能重合性モノマー、ラジカル重合性不飽和基を2個有する2官能重合性モノマー及びラジカル重合性不飽和基を3個以上有する3官能以上の重合性モノマーから選ばれる一種又は二種以上のモノマーを使用することができる。これらのモノマーの具体例としては、以下のものが挙げられる。

- 1官能重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチル
15 ヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキセニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性テトラヒド
20 ロフルフリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコー
25 ルモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロー

ル（メタ）アクリルアミドブチルエーテル、アクリロイルモルホリン、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

2官能重合性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート等が挙げられる。また、2官能重合性モノマーとして、
15 「カヤラッドHX-220」、「カヤラッドHX-620」、「カヤラッドR-604」、「MANDA」等の商品名で日本化薬（株）から市販されているモノマーも使用できる。

3官能以上の重合性モノマーとして、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）
25 アクリレートなどが挙げられる。

ラジカル重合性不飽和モノマーとしては、塗料組成物の光硬化性、硬化塗膜の耐すり傷性等の観点から、2官能以上の重合性モノマーを使用するのが好ましい。

ラジカル重合性不飽和基含有樹脂としては、例えば、不飽和アクリル樹脂、不

飽和ウレタン樹脂、不飽和エポキシ樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート、不飽和シリコン樹脂等が挙げられ、これらから選ばれた一種又は二種以上を使用することができる。

ラジカル重合性不飽和基及び熱硬化性官能基含有樹脂は、1分子中にラジカル
5 重合性不飽和基と熱硬化性官能基を各1個以上有する樹脂である。塗料組成物の硬化性の観点から、該不飽和基及び該官能基を、それぞれ複数個有することが好ましい。熱硬化性官能基としては、水酸基、酸基、エポキシ基、イソシアネート基等の官能基を使用することができる。該酸基としては、カルボキシル基、リン酸基等を挙げるすることができる。

- 10 ラジカル重合性不飽和基及び熱硬化性官能基含有樹脂の具体例としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基及び水酸基含有アクリル樹脂、ラジカル重合性不飽和基及びカルボキシル基含有アクリル樹脂、ラジカル重合性不飽和基及びエポキシ基含有アクリル樹脂、ラジカル重合性不飽和基及びイソシアネート基含有アクリル樹脂、ラジカル重合性不飽和基及び水酸基含有ポリエステル樹脂、ラジカル
15 重合性不飽和基及びカルボキシル基含有ポリエステル樹脂、ラジカル重合性不飽和基及びエポキシ基含有クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらから選ばれた一種又は二種以上を使用することができる。

- 熱硬化性官能基含有樹脂は、1分子中に熱硬化性官能基を1個以上有する樹脂である。塗料組成物の熱硬化性の観点から、該官能基を複数個有することが好ま
20 しい。熱硬化性官能基としては、水酸基、酸基、エポキシ基、イソシアネート基等の官能基を使用することができる。該酸基としては、カルボキシル基、リン酸基等を挙げるすることができる。

- 熱硬化性官能基含有樹脂の具体例としては、例えば、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、カルボキシル基含有アクリル樹脂、カルボキシル
25 基含有ポリエステル樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、エポキシ基含有ポリエステル樹脂等が挙げられ、これらから選ばれた一種又は二種以上を使用することができる。

架橋剤（B）は、樹脂成分（A）が有する熱硬化性官能基と架橋反応する化合物である。架橋剤（B）としては、熱硬化性官能基が水酸基である場合には、例

例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物等を用いることができる。また、熱硬化性官能基がカルボキシル基である場合には、例えば、エポキシ基含有化合物等を用いることができる。

上記アミノ樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、尿素樹脂
5 などを用いることができる。特に、得られる塗膜の耐候性等の観点から、メラミン樹脂が好適である。また、これらのアミノ樹脂に硬化触媒を併用することもできる。

上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類等の有機ジイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子
10 量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物；イソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアネート、イソシアヌレート変性イソホロンジイソシアネート等の有機ジイソシアネートのイソシアヌレート変性物；各有機ジイソシアネート同志の環化重合体；各有機ジイソシアネートのビウレット体等を挙げることができる。また、これらのポリイソシアネート化合物をブロック化剤でブロックしたもの
15 も用いることができる。ブロックポリイソシアネート化合物を用いる場合には、ブロック化剤の解離触媒を併用することが好ましい。

上記エポキシ基含有化合物としては、1分子中にエポキシ基を平均2個以上含有する化合物であれば、特に制限なく使用できる。特に、得られる塗膜の耐候性等の観点から、エポキシ基含有不飽和単量体とその他の不飽和単量体とを共重合させてなるアクリル樹脂が好適である。

25 架橋剤（B）は、単独で又は2種類以上を組合せて使用できる。架橋剤の含有量は、熱硬化性且つ光硬化性の樹脂成分（A）100重量部に対して、10～60重量部程度の範囲内であるのが、塗料組成物の熱硬化性の点から好ましい。架橋剤の含有量は、20～50重量部程度の範囲内であるのが、より好ましい。

光重合開始剤（C）は、樹脂成分（A）が有するラジカル重合性不飽和基をラ

ジカル重合させて、塗料組成物を硬化させる化合物である。

光重合開始剤 (C) の具体例としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチル
エーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジエト
キシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1
5 -オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル
ケトン、2-メチル-2-モルフォリノ (4-チオメチルフェニル) プロパン-
1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルホリノフェニ
ル) -ブタノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキ
サイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシフォスフィンオキ
10 サイド、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフ
ェノン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、
2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4,
6-トリス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス
 (トリクロロ) -S-トリアジン、2- (4-メトキシフェニル) -4, 6-ビ
15 ス (トリクロロメチル) -S-トリアジンなどが挙げられる。

光重合開始剤 (C) は、単独で又は2種類以上を組合せて使用できる。該開始
剤の含有量は、熱硬化性且つ光硬化性の樹脂成分 (A) 100重量部に対して、
0.1~10重量部程度の範囲内であるのが、塗料組成物の光硬化性の点から好
ましい。光重合開始剤の含有量は、0.2~5重量部程度の範囲内であるのが、
20 より好ましい。

また、上記光重合開始剤による光重合反応を促進させるため、光増感促進剤を
光重合開始剤と併用してもよい。

併用し得る光増感促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリエタノー
ルアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4
25 -ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安
息香酸 (2-ジメチルアミノ) エチル、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノ
ン等の3級アミン系化合物；トリフェニルホスフィン等のアルキルフォスフィン
系化合物； β -チオジグリコール等のチオエーテル系化合物などが挙げられる。

光増感促進剤は、単独で又は2種類以上を組合せて使用でき、その使用量は熱

硬化性且つ光硬化性の樹脂成分（A）100重量部に対して、0.1～5重量部程度の範囲内が好ましい。

本発明方法で用いる熱硬化性且つ光硬化性の塗料組成物は、仕上がり性向上や作業性の面から、有機溶剤（D）を含有することが好ましい。

- 5 有機溶剤（D）としては、熱硬化性且つ光硬化性の樹脂成分（A）と実質的に反応しない不活性有機溶剤であれば特に制限なしに使用できる。具体的には、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸アミル、酢酸メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸カルビトール
- 10 等のエステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。

- 有機溶剤（D）は、単独で又は2種類以上を組合せて使用できる。本発明方法で用いる塗料組成物における有機溶剤の含有割合は、塗料組成物の固形分含量が
- 15 20～90重量％程度となる量であるのが、塗料組成物の仕上がり性の点から好ましい。有機溶剤の含有割合は、塗料組成物の固形分含量が30～70重量部程度の範囲内であるのが、より好ましい。

- 本発明で用いる塗料組成物は、クリヤ塗料組成物であっても、着色顔料及び／又は光輝性顔料などを含有する着色塗料組成物であってもよい。また、必要に応
- 20 じて、体質顔料等のその他の顔料を含んでいてもよい。

- 着色顔料としては、例えば、二酸化チタン、酸化鉄等の無機顔料；フタロシアニブルー、キナクリドンレッド、ペリレンレッド、フタロシアニグリーン等の有機顔料等を挙げることができる。また、光輝性顔料としては、例えば、アルミニウムフレーク、マイカフレーク等を挙げることができる。更に、体質顔料と
- 25 しては、例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ等を挙げることができる。

また、本発明で使用する塗料組成物には、必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤、タレ止剤、沈降防止剤、可塑剤等の公知の添加物を加えることができる。

塗膜形成方法における各工程

本発明の塗膜形成方法は、(i)被塗物に、熱硬化性且つ光硬化性の塗料組成物を塗装して、ウエット塗膜を形成する工程、

- 5 (ii)該ウエット塗膜を加熱して、半硬化せしめる工程、次いで
(iii)該半硬化塗膜を光照射して、硬化せしめる工程、を含有している。

工程(i)の塗装工程は、被塗物に、熱硬化性且つ光硬化性の塗料組成物を、公知の塗装方法により、塗装することにより行うことができる。例えば、スプレー塗装、静電塗装、カーテンコート塗装などの塗装方法により塗装方法により、ウ
10 エット塗膜を形成することができる。塗装後に、必要に応じて、適宜セッティングしてもよい。塗装方法としては、作業性の観点から、スプレー塗装が好ましい。塗料組成物の塗布量は、通常、硬化膜厚として、10～70 μ m程度となる量とするのが好ましい。

また、スプレー塗装する場合には、塗料組成物の粘度を、該塗装に適した粘度
15 範囲、通常、フォードカップNo.4粘度計において20℃で15～40秒程度の粘度範囲となるように、有機溶剤を用いて、適宜、調整しておくことが好ましい。

工程(ii)の加熱硬化工程は、工程(i)で得られたウエット塗膜を加熱して、半硬化せしめる工程である。この加熱は、公知の加熱手段により、行うことができる。例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱炉等の乾燥炉を適用できる。

20 上記加熱硬化工程における加熱条件は、50～200℃程度の温度で、5～30分間程度の時間であるのが、好ましい。この程度の条件で加熱することにより、ウエット塗膜中の熱硬化性成分が硬化して、塗膜が半硬化する。ここで、半硬化とは、塗膜の鉛筆硬度で2B～H程度に硬化した状態を意味する。加熱条件は、70～160℃程度で、10～20分間程度の時間であるのが、より好ましい。

25 上記加熱条件によれば、自動車車体塗装ラインの加熱硬化工程の場合には、例えば、140℃程度で20分間程度の加熱で塗膜を半硬化することができ、コンベア速度が3m/minであれば、ライン上の乾燥炉の長さにして60m程度と従来の半分程度のスペースとすることが可能であり、省スペース、省エネルギーが達成できる。

上記加熱硬化工程(ii)を行った後に、塗膜の補修工程を行うのが好ましい。補修は、加熱前のウエット塗膜表面に付着したホコリ、ゴミ等を、加熱後の半硬化塗膜を研いで除去し、次いでその研ぎ目を磨き剤を用いて磨いて消すことにより、
5 付着したホコリ等を容易に除去することができ、又その後の塗膜の磨きも容易にできる。

工程(iii)の光照射による硬化工程は、上記加熱硬化工程(ii)により得られた半硬化塗膜を、光照射して、実質的に完全に硬化させる工程である。

照射する光としては、通常、波長200～450nm程度の範囲の紫外線が好
10 適である。また、光源としては、光重合開始剤の種類に応じて、感度の高い波長を有するものを適宜選択して使用することができる。上記紫外線の光源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光などを挙げることができる。塗膜への紫外線照射条件は、通常、線量が100～2,000mJ/cm²程度であるのが好ましい。線量は、
15 500～1,500mJ/cm²程度であるのがより好ましい。照射時間としては、通常、3～60秒間程度でよい。この光照射による硬化工程により、塗膜を実質的に完全に硬化することができる。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は、実施例により限定されるものではない。尚、各例における「部」及び「%」は、原則として、重量基準による。

製造例1 ラジカル重合性不飽和基含有樹脂の製造

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び空気吹込装置を備え付けた
25 反応容器に、イソホロンジイソシアネート888部、2-ヒドロキシエチルアクリレート464部及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.7部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、80℃に昇温してその温度に5時間保ち、加えた2-ヒドロキシエチルアクリレートが実質的に全て反応したのを確認して、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加物を得

た。その後、ペンタエリスリトール 1 3 6 部、酢酸ブチル 3 7 2 部及びジブチルチンジラウレート 0. 2 部を添加してさらに 8 0 °C に保持し、イソホロンジイソシアネートが実質的に全て反応したのを確認して冷却し、樹脂固形分 8 0 % のラジカル重合性不飽和基含有樹脂（樹脂 No. 1 とする）の溶液を得た。この樹脂

5 は、数平均分子量が約 1, 5 0 0 であり、1 分子中にラジカル重合性不飽和基を約 4 個有する。

製造例 2 ラジカル重合性不飽和基及び水酸基含有樹脂の製造

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え付けた反応容器に、酢酸ブチル 4 8 0 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 1 3 0 °C に加

10 温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと重合開始剤との混合溶液を 3 時間かけて滴下した。

	スチレン	2 0 0 部
	メチルメタクリレート	2 5 0 部
	シクロヘキシルメタクリレート	2 0 0 部
15	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	3 5 0 部
	2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	5 0 部

滴下終了後、1 3 0 °C で 1 時間熟成し、樹脂固形分 7 0 % の水酸基含有共重合体溶液を得た。得られた樹脂は、GPC (ゲル濾過クロマトグラフ) 測定による数平均分子量が約 8, 0 0 0 で、水酸基価が 1 3 8 m g K O H / g であった。

20 この樹脂に製造例 1 において得られたイソホロンジイソシアネートと 2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加物 3 3 8 部、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0. 4 部、酢酸ブチル 1 4 5 部及びジブチルチンジラウレート 0. 2 部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、8 0 °C に昇温してその温度に 5 時間保ちイソシアネート基が実質的に全て反応したのを確認して冷却し、樹脂固形分 7

25 0 % のラジカル重合性不飽和基及び水酸基含有樹脂（樹脂 No. 2 とする）の溶液を得た。この樹脂は、数平均分子量が約 1 0, 5 0 0 であり、ラジカル重合性不飽和基の含有量が 0. 7 2 モル / k g 及び水酸基価が 6 8 m g K O H / g であった。

製造例 3 ラジカル重合性不飽和基及びカルボキシル基含有樹脂の製造

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え付けた反応容器に、酢酸ブチル 480 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと重合開始剤との混合溶液を 3 時間かけて滴下した。

5	スチレン	200 部
	メチルメタクリレート	300 部
	シクロヘキシルメタクリレート	150 部
	アクリル酸	350 部
	2, 2' -アゾビス (2 -メチルブチロニトリル)	50 部

- 10 滴下終了後、130℃で 1 時間熟成し、樹脂固形分 70% のカルボキシル基含有共重合体溶液を得た。得られた樹脂は、GPC (ゲル濾過クロマトグラフ) 測定による数平均分子量が約 8, 000 で、酸価が 260 mg KOH/g であった。この樹脂にグリシジルメタアクリレート 284 部、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.4 部、酢酸ブチル 122 部及びテトラエチルアンモニウムブロマイド
- 15 3 部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、110℃に昇温してその温度に 5 時間保ちグリシジル基が実質的に全て反応したのを確認して冷却し、樹脂固形分 70% のラジカル重合性不飽和基及びカルボキシル基含有樹脂 (樹脂 No. 3 とする) の溶液を得た。この樹脂は、数平均分子量が約 10, 000 であり、ラジカル重合性不飽和基の含有量が 1.50 モル/kg 及び酸価が 120 mg K
- 20 OH/g であった。

製造例 4 水酸基含有樹脂の製造

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え付けた反応容器に、酢酸ブチル 480 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 130℃に加温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと重合開始剤と

- 25 の混合溶液を 3 時間かけて滴下した。

	スチレン	200 部
	メチルメタクリレート	290 部
	シクロヘキシルメタクリレート	250 部
	2 -ヒドロキシエチルメタクリレート	260 部

2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 50部

滴下終了後、130℃で1時間熟成し、樹脂固形分70%の水酸基含有共重合体(樹脂No. 4とする)の溶液を得た。この樹脂は、GPC(ゲル濾過クロマトグラフ)測定による数平均分子量が約8,000で、水酸基価が107mg KOH/gであった。

製造例5 水酸基含有樹脂の製造

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び水分離器を備え付けた反応容器に、フタル酸296部、アジピン酸292部、エチレングリコール186部及びネオペンチルグリコール312部を入れ、160℃まで昇温した。次いで、
10 2時間かけて脱水しながら220℃に昇温した後、反応容器に少量のキシレンを入れ、縮合水を共沸して、加えた酸が実質的に全て反応したのを確認して冷却し、キシレンを入れて、樹脂固形分80%の水酸基含有ポリエステル樹脂(樹脂No. 5とする)の溶液を得た。得られた樹脂は、GPC(ゲル濾過クロマトグラフ)測定による数平均分子量が約1,000で、水酸基価が112mg KOH/gであった。
15

製造例6 カルボキシル基含有樹脂の製造

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え付けた反応容器に、酢酸ブチル480部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと重合開始剤
20 との混合溶液を3時間かけて滴下した。

スチレン	200部
メチルメタクリレート	300部
シクロヘキシルメタアクリレート	350部
アクリル酸	150部

25 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 50部

滴下終了後、130℃で1時間熟成し、樹脂固形分70%のカルボキシル基含有共重合体(樹脂No. 6とする)の溶液を得た。得られた樹脂は、GPC(ゲル濾過クロマトグラフ)測定による数平均分子量が約8,000で、酸価が111mg KOH/gであった。

製造例 7 エポキシ基含有化合物の製造

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え付けた反応容器に、酢酸ブチル 480 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと重合開始剤

5 との混合溶液を 3 時間かけて滴下した。

スチレン 200 部

メチルメタクリレート 250 部

シクロヘキシルメタクリレート 250 部

グリシジルメタクリレート 300 部

10 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 50 部

滴下終了後、130℃で1時間熟成し、樹脂固形分70%のエポキシ基含有共重合体(樹脂No. 7とする)の溶液を得た。得られた樹脂は、GPC(ゲル濾過クロマトグラフ)測定による数平均分子量が約8,000で、エポキシ当量が498であった。

15 製造例 8 塗料組成物の製造

製造例 1 で得たラジカル重合性不飽和基含有樹脂(樹脂No. 1)の溶液を固形分として20部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10部、製造例 4 で得た水酸基含有共重合体(樹脂No. 4)の溶液を固形分として70部、及びメチル化・ブチル化メラミン樹脂(商品名「サイメル235」、三井サイテッ

20 ク社製)23部を攪拌混合後、光重合開始剤3部(商品名「イルガキュア81

9」及び商品名「イルガキュア184」を各1.5部、いずれもチバスペシャルティケミカルズ社製)を添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤(商品名「チヌビン400」、チバスペシャルティケミカルズ社製)1.5部及び光安定剤

(商品名「チヌビン144」、チバスペシャルティケミカルズ社製)0.7部を

25 添加して溶解し、キシレンで希釈して、粘度をフォードカップNo.4粘度計において20℃で30秒に調整して、固形分含量60%の塗料組成物No. 1を得た。

製造例 9 塗料組成物の製造

製造例 1 で得たラジカル重合性不飽和基含有樹脂(樹脂No. 1)の溶液を固形分として15部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート15部、製造例 4

の水酸基含有共重合体（樹脂No. 4）の溶液を固形分として70部、及びイソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアネート（商品名「スミジュールN-3300」、住化バイエルウレタン社製、固形分100%）26部を攪拌混合後、光重合開始剤3部（商品名「イルガキュア819」及び商品名「イルガキュア15 84」を各1.5部、いずれもチバススペシャルティケミカルズ社製）を添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤（商品名「チヌビン400」、チバススペシャルティケミカルズ社製）2部及び光安定剤（商品名「チヌビン144」、チバススペシャルティケミカルズ社製）1部を添加して溶解し、キシレンで希釈して、粘度をフォードカップNo. 4粘度計において20℃で30秒に調整して、固形分含量10 65%の塗料組成物No. 2を得た。

製造例10 塗料組成物の製造

製造例2で得たラジカル重合性不飽和基及び水酸基含有樹脂（樹脂No. 2）の溶液を固形分として100部、及びイソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアネート（商品名「スミジュールN-3300」、住化バイエルウレタン社15 製、固形分100%）23部を攪拌混合後、光重合開始剤（商品名「イルガキュア819」、チバススペシャルティケミカルズ社製）5部を添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤（商品名「チヌビン400」、チバススペシャルティケミカルズ社製）1.5部及び光安定剤（商品名「チヌビン144」、チバススペシャルティケミカルズ社製）0.7部を添加して溶解し、キシレンで希釈して、粘度をフ20 ォードカップNo. 4粘度計において20℃で25秒に調整して、固形分含量45%の塗料組成物No. 3を得た。

製造例11 塗料組成物の製造

製造例2で得たラジカル重合性不飽和基及び水酸基含有樹脂（樹脂No. 2）の溶液を固形分として47部、製造例5の水酸基含有ポリエステル樹脂（樹脂No. 5）の溶液を固形分として53部、及びメチル化・ブチル化メラミン樹脂25 （商品名「サイメル235」、三井サイテック社製）37部を攪拌混合後、光重合開始剤（商品名「イルガキュア819」、チバススペシャルティケミカルズ社製）3部を添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤（商品名「チヌビン400」、チバススペシャルティケミカルズ社製）1.5部及び光安定剤（商品名「チ

ヌビン 1 4 4」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 0. 7 部を添加して溶解し、キシレンで希釈して、粘度をフォードカップNo. 4 粘度計において 2 0℃で 2 5 秒に調整して、固形分含量 5 2 % の塗料組成物 No. 4 を得た。

製造例 1 2 塗料組成物の製造

- 5 製造例 3 で得たラジカル重合性不飽和基及びカルボキシル基含有樹脂 (樹脂 No. 3) の溶液を固形分として 5 2 部、製造例 7 のエポキシ基含有共重合体 (樹脂 No. 7) の溶液を固形分として 2 8 部、及びペンタエリスリトールテトラアクリレート 2 0 部を攪拌混合後、光重合開始剤 (商品名「イルガキュア 8 1 9」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 5 部を添加して溶解した後、さらに紫外線
- 10 吸収剤 (商品名「チヌビン 4 0 0」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 0. 6 部及び光安定剤 (商品名「チヌビン 1 4 4」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 0. 3 部を添加して溶解し、キシレンで希釈して、粘度をフォードカップ No. 4 粘度計において 2 0℃で 2 5 秒に調整して、固形分含量 4 5 % の塗料組成物 No. 5 を得た。

15 製造例 1 3 塗料組成物の製造

- イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート 1 0 部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 0 部、製造例 6 のカルボキシル基含有共重合体 (樹脂 No. 6) の溶液を固形分として 4 0 部、及び製造例 7 のエポキシ基含有共重合体 (樹脂 No. 7) の溶液を固形分として 3 0 部を攪拌混合後、光重合
- 20 開始剤 (商品名「イルガキュア 8 1 9」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 3 部を添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤 (商品名「チヌビン 4 0 0」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 2 部及び光安定剤 (商品名「チヌビン 1 4 4」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 1 部を添加して溶解し、キシレンで希釈して、粘度をフォードカップNo. 4 粘度計において 2 0℃で 2 5 秒に調整し
- 25 て、固形分含量 4 5 % の塗料組成物 No. 6 を得た。

製造例 1 4 塗料組成物の製造

製造例 4 で得た水酸基含有共重合体 (樹脂 No. 4) の溶液を固形分として 1 0 0 部、及びメチル化・ブチル化メラミン樹脂 (商品名「サイメル 2 3 5」、三井サイテック社製) 3 5 部を攪拌混合後、紫外線吸収剤 (商品名「チヌビン 4 0

0」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 1部及び光安定剤(商品名「チヌビン144」、チバススペシャルティケミカルズ社製) 0.5部を添加して溶解し、キシレンで希釈して、粘度をフォードカップNo. 4粘度計において20℃で25秒に調整して、固形分含量43%の比較用の塗料組成物No. 7を得た。

- 5 表1に、塗料組成物No. 1～塗料組成物No. 7の各成分の固形分割合を示す。

表 1

塗料組成物	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
樹脂No. 1	20	15					
樹脂No. 2			100	47			
樹脂No. 3					52		
樹脂No. 4	70	70					100
樹脂No. 5				53			
樹脂No. 6						40	
樹脂No. 7					28	30	
イソシアレートエチンオキサイド変性トリアクリレート						10	
ペンタエリスリトールテトラアクリレート		15			20		
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10					20	
サイマル235	23			37			35
スミジュールN-3300		26	23				
イルガキュア184	1.5	1.5					
イルガキュア819	1.5	1.5	5	3	5	3	
チズビン400	1.5	2	1.5	1.5	0.6	2	1
チズビン144	0.7	1	0.7	0.7	0.3	1	0.5

製造例 15 試験用素材板の作成

- リン酸亜鉛化成処理を施したダル鋼板(縦25cm×横25cm×厚さ0.8mm)上に、エポキシ系カチオン電着塗料を硬化膜厚が約20μmとなるように電着塗装し、170℃で20分間加熱硬化した後、#400のサンドペーパーで研ぎ、石油ベンジンで拭いて脱脂した。その上に、自動車用中塗り塗料(商品名「TP-65-2」、アルキッド樹脂・メラミン樹脂系熱硬化性塗料、関西ペイント(株)製)を硬化膜厚が約25μmになるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間加熱硬化した後、#400のサンドペーパーで水研ぎし、水切り

乾燥した。さらにその上に黒色の水性ベースコート用塗料（商品名「WBC-710T（黒）」、アクリル樹脂・メラミン樹脂系熱硬化性塗料、関西ペイント（株）製）を硬化膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように塗装し、 80°C で10分間加熱乾燥させた。これを試験用素材板とした。

5 実施例 1

製造例 15 で得た試験用素材板に、塗料組成物 No. 1 を、エアスプレーで硬化塗膜が $40\mu\text{m}$ になるように塗装し、室温で7分間セッティングして、ウェット塗膜を得た。これを、熱風炉にて 140°C で20分間加熱して、半硬化した塗膜を得た。この半硬化塗膜表面に付着しているホコリ、ゴミ等を、塗膜を研いで

10 除去し、コンパウンドを用いて磨くことにより、補修した。

次いで、光源として $120\text{W}/\text{cm}$ のメタルハライドランプを用いて、波長 365nm の紫外線を、線量が $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように、約10秒間照射することにより、半硬化塗膜を実質的に完全に硬化させて、上塗りクリヤ塗膜を形成した。

15 実施例 2～6

実施例 1 において、塗料組成物 No. 1 に代えて、塗料組成物 No. 2～No. 6 を用い、加熱条件を表 2 に示した条件とし、加熱後実施例 1 と同様に光照射して、上塗りクリヤ塗膜を形成した。

表 2 に、実施例 1～6 の使用塗料組成物と塗膜硬化条件を示す。

20

表 2

実施例		1	2	3	4	5	6
塗料組成物		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
加熱 条件	温度($^\circ\text{C}$)	140	140	80	140	120	120
	時間(min)	20	10	15	20	15	20
光照射条件 (線量、 mJ/cm^2)		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

25

比較例 1

製造例 15 で得た試験用素材板に、製造例 14 で得た塗料組成物 No. 7 を、エアスプレーで硬化塗膜が $40\mu\text{m}$ になるように塗装し、室温で7分間セッティングして、ウェット塗膜を得た。これを、熱風炉にて 140°C で40分間加熱し

て、塗膜を実質的に完全に硬化して、上塗りクリヤ塗膜を形成した。この硬化塗膜表面に付着しているホコリ、ゴミ等を、塗膜を研いで除去し、コンパウンドを用いて磨くことにより、補修した。

比較例 2～4

- 5 製造例 15 で得た試験用素材板に、塗料組成物 No. 1、No. 2 又は No. 6 を、エアスプレーで硬化塗膜が $40\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗装し、室温で 7 分間セッティングして、ウエット塗膜を得た。これを、光源として 120 W/cm のメタルハライドランプを用いて、波長 365 nm の紫外線を、線量が $1,000\text{ mJ/cm}^2$ となるように、約 10 秒間照射することにより、塗膜表層を硬化させ
- 10 た。この表層硬化塗膜の表面に付着しているホコリ、ゴミ等を、塗膜を研いで除去し、コンパウンドを用いて磨くことにより、補修した。この際、ホコリ等が表層硬化塗膜に強く固定されているため、これを除去することが困難であり、磨きにも長時間を要した。

- 次いで、上記表層硬化塗膜を、 140°C で 20 分間加熱することにより、該塗
- 15 膜を実質的に完全に硬化させて、上塗りクリヤ塗膜を形成した。

表 3 に、比較例 1～4 の使用塗料組成物と塗膜硬化条件を示す。

表 3

比較例		1	2	3	4
塗料組成物		No. 7	No. 1	No. 2	No. 6
光照射条件 (線量、 mJ/cm^2)		0	1,000	1,000	1,000
加熱 条件	温度($^\circ\text{C}$)	140	140	140	140
	時間(min)	40	20	10	20

実施例 1～6 及び比較例 1～4 の各塗膜形成方法における塗膜の補修性、及び各例で形成された各上塗りクリヤ塗膜の性能試験を、以下の方法により行った。

- 25 塗膜の補修性：半硬化又は硬化した塗膜表面に付着しているホコリ、ゴミ等を、塗膜を研いで除去し、次いでその研ぎ目を磨き粉を用いて磨いて消すことにより、補修した。この際に、塗膜からのホコリ等の除去及び塗膜の磨きが容易にできる場合を A、やや困難である場合を B、困難である場合を C とした。

塗面平滑性：目視により、塗膜の表面状態を観察し、平滑性を評価した。評価

基準は、Aが良好であることを、Bがゆず肌があることを、それぞれ示す。

60度鏡面光沢度：JIS K-5400 7.6 (1990) に準じて、光の反射率(%)を測定した。

キシレンラビング性：キシレンを含ませたガーゼで塗面を往復50回拭いたの
5 ち塗面を観察し、塗膜の硬化の程度を、次の評価基準により、調べた。

Aは、塗面に変化がなく塗膜の硬化が十分であることを、Bは、塗面に傷が認められ塗膜の硬化が不十分であることを、Cは、塗膜表面がキシレンで溶解し塗膜の硬化が著しく不十分であることを、それぞれ示す。

付着性：硬化塗膜を、カッターナイフで素地に達するようにクロスカットし、
10 大きさ1mm×1mmのゴバン目を100個作り、その表面に粘着テープを貼付し、そのテープを上方に急激に剥離した。このときの上塗りクリヤ塗膜の剥離を調べ、残存ゴバン目塗膜数を数えた。100個中の残存個数により、付着性を評価した。

促進耐候性：サンシャインウェザーオメーターを用いて、1,000時間試験
15 後の塗膜外観を観察し、塗膜の状態を、次の評価基準により、調べた。

Aは、試験前とほとんど変わらない光沢を保っていることを、Bは、光沢低下が認められるが、ワレ、白化等の欠陥がないことを、Cは、光沢低下、白化現象が認められることを、Dは、著しい光沢低下、ワレ、白化現象が認められることを、それぞれ示す。

20 表4に、試験結果を示す。

表 4

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
塗膜の補修性	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
塗面平滑性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
60度鏡面光沢度	95	94	96	95	95	95	90	82	85	81
キシレンラビング性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
付着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
促進耐候性	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C

本発明の塗膜形成方法によれば、次のような顕著な効果が得られる。

(1)従来の加熱硬化のみによる塗膜形成方法で得られる硬化塗膜と同様に、付

着性、仕上がり性、耐候性等に優れた硬化塗膜を形成できる。

(2)自動車車体塗装ラインに用いた場合には、加熱時間を大幅に短縮できるので、例えば、ライン上の乾燥炉の長さを従来の半分程度のスペースとすることが可能であり、省スペース、省エネルギーが達成できる。

- 5 (3)塗膜の補修が必要な場合に、塗膜表面に付着したホコリ、ゴミ等の除去、その後の塗膜の磨きが容易にできる。

(4)従って、特に、自動車、二輪車、コンテナ等の車両の車体の塗膜形成において、生産性の向上、コスト削減を、達成することができる。

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. (i)被塗物に、熱硬化性且つ光硬化性の塗料組成物を塗装して、ウエット塗膜を形成する工程、

5 (ii)該ウエット塗膜を加熱して、半硬化せしめる工程、次いで

(iii)該半硬化塗膜を光照射して、硬化せしめる工程、を含有する塗膜形成方法。

2. 上記塗料組成物が、(A)熱硬化性且つ光硬化性の樹脂成分、(B)架橋剤、(C)光重合開始剤及び(D)有機溶剤を含有する塗料組成物である請求項

10 1に記載の塗膜形成方法。

3. 上記樹脂成分(A)が、ラジカル重合性不飽和モノマー、ラジカル重合性不飽和基含有樹脂、ラジカル重合性不飽和基及び熱硬化性官能基含有樹脂、及び熱硬化性官能基含有樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である

15 請求項2に記載の塗膜形成方法。

4. 上記塗料組成物における、(A)熱硬化性且つ光硬化性の樹脂成分、

(B)架橋剤及び(C)光重合開始剤の含有割合が、(A)成分100重量部に対して、(B)成分10～60重量部程度及び(C)成分0.1～10重量部程

20 度である請求項2に記載の塗膜形成方法。

5. 上記塗料組成物における(D)有機溶剤の含有割合が、塗料組成物の固形分含量が20～90重量%程度となる量である請求項2に記載の塗膜形成方法。

25 6. 上記加熱条件が、50～200℃程度で、5～30分間程度である請求項1に記載の塗膜形成方法。

7. 上記光照射条件が、波長200～450nm程度の紫外線で、線量100～2,000mJ/cm²程度である請求項1に記載の塗膜形成方法。

8. 工程(ii)を行った後に、塗膜の補修工程を行う請求項1に記載の塗膜形成方法。

5 9. 被塗物が、車両車体である請求項1に記載の塗膜形成方法。

10. 被塗物が、自動車車体である請求項9に記載の塗膜形成方法。

11. 請求項1の塗膜形成方法により、塗膜が形成された車両車体。

10

12. 請求項1の塗膜形成方法により、塗膜が形成された自動車車体。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/00399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B05D3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B05D3/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-123643 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.),	1-3, 9-12
Y	21 May, 1993 (21.05.93), Full text (Family: none)	4-8
Y	JP 2-99171 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 April, 1990 (11.04.90), Full text (Family: none)	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April, 2003 (21.04.03)

Date of mailing of the international search report
06 May, 2003 (06.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 05 D 3/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 05 D 3/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 5-123643 A (住友金属工業株式会社)	1-3, 9-12
Y	1993. 05. 21, 全文 (ファミリーなし)	4-8
Y	J P 2-99171 A (関西ペイント株式会社)	8
	1990. 04. 11, 全文 (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 04. 03

国際調査報告の発送日

06.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村山 禎恒

3 F

9 3 3 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3351